CLEIUL AMINO-PLASTIC PENTRU LUCRĂRI AERONAUTICE PREPARARE ŞI INCERCĂRI DE CALIFICARE [1]

de Dr. I. V. NICOLESCU şi GEORGETA TEODORESCU

Pe lângă cleiurile obişnuite fabricate pe bază de caseină, sau de cleiurile fenoplastice de tipul « Tego » se mai întrebuinţează în construcţia aeronautică, mai ales în ultimii ani şi cleiurile carbamidice.

Acestea rezultă prin condensarea dintre uree şi aldehidă formică, sunt cunoscute sub denumirea industrială « Kaurit » şi fac parte din grupa reşinelor sintetice « aminoplastice ».

Condensarea dintre uree şi formaldehidă a făcut obiectul de studiu a multe cercetări şi brevete, căutându-se a se stabili fazele de polimerizare, diversele condiţiuni ale polimerizării, cât şi calitatea produselor obţinute, care merge dela pastele cleioase, până la sticla sintetică sau praful de presat denumit « Pollopas », Cibanoid, Plaskon, etc.

Ne vom ocupa numai de faza iniţială a polimerizării, adică de obţinerea maselor cleioase, care au utilizare în construcţia aeronautică.

Cleiul de aviaţie « aminoplastic » poate fi obţinut, fie sub forma de praf (Kaurit), fie sub formă de pastă.

Reacţia de condensare poate fi condusă în mod diferit, după natura mediului, sau a P. H.-ului mediului de reacţie.

Prin condensarea a 1 mol. uree şi 3,6 mol. formaldehidă în soluţie alcalină s'a obţinut un precipitat alb, dimetilolureea.

In mod asemănător s'a obţinut un precipitat alb grăunţos insolubil şi prin condensarea în mediu acid.

Cu cât agentul de condensare este mai puternic, cu atât gradul de polimerizare creşte, prin condensarea a mai multe molecule de uree şi formaldehidă, până la polimerul final, — de gradient maximum.

Atunci când condensarea are loc în mediu acid se obţine o răşină macromoleculară cu formula probabilă, (1)

---

[1]) Comunicare făcută la Asociaţia Română de Poduri, Şarpante şi Incercarea Materialelor, Grupul român pentru încercarea materialelor, în şedinţa ţinută la 22 Februarie 1946, în Amfiteatrul Spiru Haret, la Facultatea de Ştiinţe din Bucureşti.

```
–CA₂—NH.CO—NH—CH₂—N—CH₂—NH.CO—N—CH₂—N—CH₂—CO—NH–
                  |              |       |
                  CO             CH₂OH   CO
                  |                      |
                  NH₂                    NH.CH₂OH
```

Produsul acesta reprezintă primul stadiu în fabricarea răşinelor din uree şi are o structură macromoleculară filiformă.

Produsul acesta are proprietăţi hemicoloidale termoplastice.

Prin presare şi temperatură, sau în prezenţa unor acceleratori (Catalizatori de polimerizare) are loc o condensare între macromolecule prin participarea grupelor —CH_2OH—, care le mai conţine.

In felul acesta se obţine produsul final de polimerizare, macromolecule tridimensionale, insolubile şi infuzibile, de forma (2).

```
          —CH₂—N— CH₂  —  CH₂—N—CH₂—
               |               |
               CO              CO
               |               |
   —N—H₂C—N—CH₂—N—CH₂—N—CH₂—N—CH₂—
    |           |           |
    CO          CO          CO
    |           |           |
   —N—H₂C—N—CH₂—N—CH₂—N—CH₂—N—CH₂—
          |           |
          CO          CO
          |           |
      —H₂C—N—CH₂—N—CH₂—N—CH₂—
```

In general aminoplastele se împart în două mari grupe după gradientul de polimerizare: clasa « Joluritelor » formată din hidrogeluri şi clasa « Neurite » formate din produşi solizi şi prafuri.

Pentru a se prepara un cleiu trebue să se obţină mai întâiu polimerul iniţial în formă de hidrogel (Jolurite), ca apoi după ce plăcile de placaj au fost bine unse şi suprafeţele lipite să fie transformate în polimerul final; în acest mod, rezina face corp comun cu fibra lemnoasă şi sudura celor două suprafeţe e durabilă, prezentând o mare rezistenţă la rupere.

In această ordine de idei, în cercetările noastre s'a încercat a se obţine în primul rând, un condensat — cleiu — lichid siropos şi stabil sub formă de pastă, care poate fi utilizat şi ca atare.

După ce am studiat posibilităţile de utilizare, cât şi proprietăţile fizico-chimice ale acestui cleiu, am întreprins a doua fază a studiului şi anume: transformarea pastei cleioase în praf.

In scopul de a grăbi polimerizarea, am studiat şi acceleratorul necesar obţinerii în practică, pe fibra lemnoasă a resinei finale.

Pentru toate încercările făcute, modificând reţeta de sintetizare cât şi condiţiunile de lucru, s'au executat şi încercări practice pe eprubete

de lemn, pentru a se observa cum variază rezistența de rupere cât și celelalte condițiuni reale de încleiere.

Studiul nostru poate fi împărțit în trei capitole și anume:

I. Studiul condensării uree-formaldehidă, pentru a obține un cleiu stabil și a se fixa deci gradientul de polimerizare.

II. Cercetarea acceleratorului, care să dea polimerizarea finală și deci fixarea plăcilor de placaj.

III. Analiza produsului obținut și fixarea condițiunilor practice de lucru.

In expunerea de față vom da numai rezultatele cu caracter definitiv, fără a enumăra toate probele și încercările făcute, până când s'au stabilit condițiunile optime de reacție.

REACȚIA INTRE UREE ȘI ALDEHIDĂ FORMICĂ

Prin condensarea între uree și formaldehidă se obține la un interval scurt de reacție, un polimer format din mono și dimetil-uree, care n'are o proprietate de încleiere.

Atunci s'a pus problema de a găsi stabilizatorul necesar, ca să conducem reacția în scopul urmărit.

Am găsit că cel mai bun stabilizator este acetatul de sodiu în proporție de 1—2% față de amestecul inițial.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Modul de lucru. Intr'un vas de încălzire cu refrigerent ascendent se introduce ureea, aldehida formică și procentul de acetat de sodiu. Se încălzește pe baia de apă 4 ore.

După încălzire se evaporă sub presiune scăzută, sau la presiunea ordinară, excesul de apă, până la consistența dorită, adică până la un procent de 19—20 % apă.

E mai bine să se facă evaporarea la vid, fiindcă în felul acesta se elimină și excesul de formaldehidă, care altminteri formează vacoole în masa de cleiu, când se face încleierea lemnului.

In același scop, de a se îndepărta excesul de aldehide formică, se poate trata pasta cleioasă la sfârșit cu un procent oarecare de amoniac.

Pasta astfel obținută poate fi păstrată în vase bine închise peste 6 luni.

Formula procentuală cea mai bună pentru prepararea cleiului denumit S. S. Aer este următoarea:

200 gr uree,
1.000 gr aldehidă formică (soluție 40 % Marginea Reșița),
20 gr acetat de sodiu dizolvat în 50 gr apă.
Randament: 520 gr cleiu.

Dacă calculăm randamentul față de uree și aldehidă formică gaz (100 %), atunci randamentul obținut este de 85 %.

Analiza sumară.

Apă = 19 %.
Indice de refracție la 22° = 1,505.
D_{15° = 1,325.
Aspect: siropos complect limpede.

Concentrarea în cleiu a soluției în timpul evaporării apei, poate fi ușor controlată, prin determinarea din când în când a indicelui de refracție.

Tab. 1

Apă %	19	25	30	35	40	55
Indice de refracție la 22° C. .	1,509	1,485	1,471	1,469	1,460	1,453

Ipoteze de lucru.

S'a studiat fabricația și s'a urmărit rezultatele practice ce se obțin în următoraele ipoteze de lucru:

a) Variind cantitățile de uree și formaldehidă, cât și catalizatorul sau stabilizatorul de reacție.

Procentul de substanțe reactive ale sintezei a fost stabilit de 1 p. uree și 5 p. soluție de aldehidă formică în concentrație de 40 %.

Procente mai mari sau mai mici de aldehidă formică sau uree, dau cleiuri cu aderență mai mică pentru lemn, din cauza cantităților de materii prime, care nu intră în reacțiie, ceea ce înseamnă că se obțin cleiuri finale cu procente mai mici de polimer activ.

In ceea ce privește stabilizatorul de reacție, am constatat, că numai atunci când se întrebuințează acetat de sodiu, se obțin soluțiuni clare și fără precipitat, asta înseamnă, că numai în acest caz nu rezultă produși secundari de reacție.

In cazul catalizatorului acid boric sau amoniac, apare precipitat de mono și dimetilol uree.

b) Evaporarea directă la temperatura de 100 °.

In mod obișnuit am făcut evaporare pe baia de apă., însă foarte lent. Dacă temperatura crește atunci polimerizarea trece în faza finală de sticlă.

c) Evaporarea sub presiune scăzută cca. 25 mm și 40—50°C.

Am constatat că acesta este mijlocul cel mai bun de a face evaporarea In același timp se îndepărtează în bună parte excesul de aldehidă formică.

In cazul concentrării «b» sau «c» încercările practice făcute asupra eprubetelor au dat rezultate similare.

Acceleratorul.

Ca încleierea să se poată face în timpu util, al unei fabricații de placaj sau longeroane, este necesar ca în momentul când se unge suprafața lemnoasă cu cleiu, să se adaoge și acceleratorul caracteristic.

Prin aceasta se grăbește transformarea cleiului din pseudopolimer în polimerul final, care sudează suprafețele lemnoase.

După o serie de încercări am găsit că cel mai bun accelerator este clorura de amoniu. Rezistența la încleiere, mai ales în cazul probelor umede și reuscate depinde foarte mult de concentrația clorurei de amoniu, care se adaugă față de cleiu.

S'a constatat că rezultatele cele mai bume au fost obținute cu o soluțiune saturată, adică 30—35 % clorură de amoniu solidă, față de apă.

Pentru a verifica dacă într'adevăr clorura de amoniu este acceleratorul sau mai bine zis întăritorul indicat, am făcut o serie de încercări indicative, asupra cleiului Kaurit original și întăritor original albastru cât și Kaurit original cu întăritorul S. S. Aer. (soluție concentrată de clorură de amoniu) tab. II și III.

Piesele de probă folosite au fost confecționate conf. cu NA.II. 19/3, din fag fiert [1]).

Temperatura de încleere a fost de cca. 24°C. (temperatura camerei).

Tab. II. *Probe uscate*

Nr.	Kaurit cu 5% întăritor albastru orig.	Kaurit cu 3% întăritor S. S. Aer	Kaurit cu 5% întăritor S. S. Aer	Rezistența impusă
	Rezistența la încleiere kg/cm²	Rezistența la încleiere kg/cm²	Rezistența la încleiere kg/cm²	kg/cm²
1	83	79	85	60
2	110	97	93	60
3	91	93	98	60
4	105	87	91	60
5	103	75	89	60
Media	98	85	91	60

[1]) Menționăm că toate încercările practice indicate în acest raport au fost executate atât de Laboratorul de Tehnologie a Lemnului din Institutul de Cercetări și Experimentație Forestieră (I. C. E. F.), cât și în Laboratorul Aeronauticei.

Tab. III. *Probe reuscate*

Nr.	Kaurit cu 5% întăritor albastru orig.	Kaurit cu 3% întăritor S. S. Aer	Kaurit cu 7% întăritor S. S. Aer	Rezistenţă impusă
	Rezistenţa kg/cm²	Rezistenţa kg/cm²	Rezistenţa kg/cm²	kg./cm².
1	60	29	67	55
2	70	18	50	55
3	65	22	56	55
4	85	52	70	55
5	61	18	40	55
Media	68	28	56	55

De unde rezultă că pentru probele uscate întăritorul S. S. Aer se comportă similar cu cel original; pentru cele reuscate, procentul de 7% întăritor este prea mic.

Incercări practice asupra cleiului şi întăritorului S. S. A.

Am urmărit în cercetările noastre principiul comparativ cu cleiul original Kaurit, pentru o mai bună verificare şi pentru a avea un control imediat al rezultatelor obţinute.

Două elemente importante se desprind din constatările făcute şi anume: procentul de apă din pasta cleioasă, cât şi concentraţia acceleratorului.

In această direcţie a studiului, a trebuit să urmărim consistenţa cleiului, ca să rămână stabil, cât şi coeficientul de solubilitate al clorurei de amoniu în apă, în raport cu temperatura şi durata de încleiere.

A. Cleiu S. S. A. apă 30%, întăritor S. S. A. cu 15% clorură de amoniu Modul de lucru

Cleiul Kaurit s'a preparat din 1 litru apă + 2 Kgr. pulbere de cleiu. Pentru încleiere s'au luat 10 părţi cleiu şi 1 parte întăritor albastru.

Cleiul S. S. A. s'a preparat din 85% cleiu şi 15% întăritor (în greutate). Cu fiecare cleiu s'au lipit câte 30 eprubete, confectionate după norma indicată mai sus. Eprubetele de probă au fost din lemn de fag fiert. S'au executat probe şi pe lemn de pin.

Eprubetele au fost ţinute 48 ore în presă şi încă 5 zile în cameră.

Cu aceste eprubete s'au făcut următoarele încercări:

5 piese s'au încercat uscate (la umiditatea pe care au avut-o).

5 piese s'au încercat după 24 ore de stat în apă rece cc. 20°C.

5 piese s'au încercat după 24 ore de stat în apă rece şi 48 ore reuscare în cameră.

5 piese s'au încercat după 24 ore de stat în apă rece şi reuscare până la obţinerea greutăţii iniţiale.

10 piese de îmbătrânire încercate după 7 zile de uscare la 50°C. şi 7 zile de păstrare în cameră cu temperatura şi umiditatea constantă.

Tab. IV. *Probe uscate*

Nr.	Rezistenţa incl. cu kaurit kg/cm²	Rezistenţa incl. cu cleiu S. S. A. kg/cm²	Rezistenţa impusă
1	105	55	60
2	108	78	60
3	88	63	60
4	98	80	60
5	94	71	60
Media	99	69	60

Tab. V. Probe umede (24 ore de stat în apă)

Nr.	Rezistenţa incl. cu kaurit kg/cm²	Rezistenţa incl. cu cleiu S. S. A. kg/cm²	Rezistenţa impusă kg/cm²
1	48	52	30
2	57	58	30
3	57	45	30
4	67	34	30
5	53	53	30
Media	56	44	30

Tab. VI. *Probe reuscate (după 24 ore stat în apă și 48 ore în aer)*

Nr.	Rezistenţa incl. cu kaurit kg/cm²	Rezistenţa incl. cu cleiu S.S.Aer kg/cm²	Rezistenţă impusă kg/cm²
1	60	59	55
2	71	38	55
3	64	50	55
4	87	48	55
5	59	49	55
Media	68	49	55

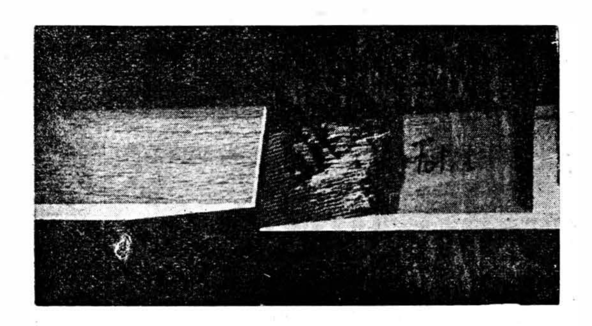
Tab. VII. *Probe reuscate (după 24 ore stat în apă și reuscare până la gr. inițială)*

Nr.	Rezistanţa incl. cu kaurit kg/cm²	Rezistenţa incl. cu cleiu S. S. A. kg/cm²	Rezistenţa impusă
1	78	44	55
2	93	41	55
3	105	46	55
4	106	50	55
5	100	60	55
Media	96	48	55

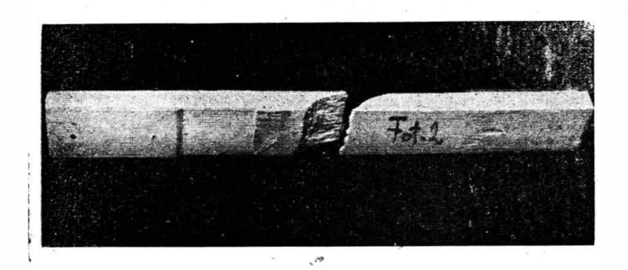
Tablou VIII. *Probe de îmbătrânire*

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Media
Rezistența pt. cleiu S. S. Aer	48	54	51	67	53	50	58	60	63	53	56
Rezistanța pt. kaurit	85	82	90	87	83	93	86	82	70	82	82

Din tablourile IV-VIII se constată că acest cleiu « a » este inferior cleiului Kaurit original. Procentul prea mare de apă, care intră în ames-



tecul cleiu întăritor, face ca procentul de cleiu activ care intervine în procesul de încleiere să fie prea mic. Prin evaporarea apei rămân mici suprafețe lemnoase, cari nu sunt suficient de bine acoperite cu



cleiu, adică un fel de « supafețe moarte », care formează centre de rupere, de unde se desprind suprafețele lemnoase.

Din fotografiile anexate se constată că ruperea nu se face în lemn.

B. *Cleiu S. S. A. cu un procent de 19% apă, cu întăritor S. S. A. cu o concentrație de 30% clorură de amoniu (soluție saturată)*

Modul de lucru este acelaşi cu cel indicat în cazul cleiului « a ».

Tab. IX. *Probe uscate*

Nr.	Rezistenţa incl. cu kaurit kg/cm²	Rezistanţa incl. cu cleiu S. S. Aer kg/cm²	Rezistenţa impusă kg/cm²
1	105	89	60
2	108	90	60
3	88	86	60
4	98	72	60
5	94	96	60
Media	99	87	60

Tab. X. *Probe umede (după 24 ore de stat în apă)*

Nr.	Rezistenţa incl. cu kaurit kg/cm²	Rezistenţa incl. cu cleiu S. S. A. kg/cm²	Rezistenţă impusă kg/cm²
1	48	63	30
2	57	61	30
3	57	48	30
4	67	54	30
5	53	64	30
Media	56	58	30

Tab. XI. *Probe reuscate (după 24 ore stat în apă şi 48 ore de reuscare în aer condiţionat)*

Nr.	Rezistenţa incl. cu kaurit kg/cm²	Rezistenţa incl. cu cleiu S.S.Aer kg/cm²	Rezistenţă impusă kg/cm²
1	60	61	55
2	71	54	55
3	64	50	55
4	87	45	55
5	59	48	55
Media	68	52	55

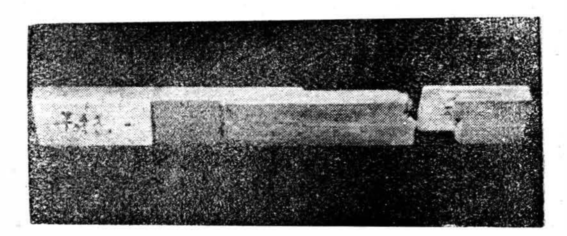
Tab. XII. *Probe reuscate până la gr. iniţială*

Nr.	Rezistenţa incl. cu kaurit kg/cm^2	Rezistenţa incl. cu cleiu S.S. Aer kg/cm^2	Rezistenţă impusă kg/cm^2
1	75	80	55
2	93	97	55
3	105	76	55
4	106	76	55
5	100	83	55
Media	96	82	55

Tab. XIII. *Probe de îmbătrânire*

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Media
Rezist. cleiu S. S. Aer.	71	89	70	77	83	71	76	89	76	92	79
Rezist. cleiu kaurit	85	75	72	82	71	90	85	87	78	72	81

Din analiza tablourilor IX—XIII se poate spune că practic cleiul S. S. A. (B) este similar cu cleiul Kaurit, în ceea ce priveşte întrebuinţarea practică.



Rezultă deasemeni că procentul de apă, cât şi concentraţia întăritorului pot fi considerate ca rezolvate.

Din fotografiile anexate de poate deasemeni constata că de data aceasta ruperea se face în lemn. (Fot. 3).

Determinarea timpului cât stratul de cleiu, are însuşirea de a lipi.

Pentru a putea avea câteva indicaţiuni asupra timpului de observaţie, atunci când se lucrează cu amestecul cleiu+întăritor înainte de a se transforma în faza finală de polimerizare, s'a determinat timpul în minute, până când stratul de cleiu poate fi întins din momentul preparării amestecului.

Tab. XIV.

Momentul când s'a întins cleiul	Timpul cât stratul de cleiu se lipeşte	Observaţiuni
Imediat după preparare	50 minute	
După 10 minute	40 »	
» 15 »	42 »	
» 30 »	29 »	
» 45 »	16 »	
» 55 »	10 »	Cleiul se întinde greu.

CONCLUZIUNI

Din studiul de faţă rezultă următoarele concluziuni:

S'a obţinut prin condensarea între uree cu aldehidă formică, un cleiu aminoplastic, sub formă de pastă, similar cu cleiul Kaurit.

2. Cleiul S. S. Aer este perfect stabil din punctul de vedere al stocajului.

3. Se poate fabrica într'o instalaţie simplă şi puţin costisitoare, avându-se în vedere că se elimină faza de transformare a soluţiei în praf, care necesită o aparatură cu totul specială.

4. Incercările practice efectuate atât de către I. C. E. F. cât şi de noi, au dat rezultate satisfăcătoare şi concludente.

5. Materiile prime: Aldehida formică se fabrică în ţară, deasemeni clorura de amoniu şi acetatul de sodiu.

Singura materie primă care nu se fabrică în ţară este ureea.

Avându-se în vedere că prepararea industrială a ureei este o operaţie destul de simplă, se obţine prin încălzirea bioxidului de carbon cu amoniac la 130—150°C sub presiune; fabricele de amoniac din ţară ar putea fabrica acest produs. Menţionăm că ureea, are o mare utilizare în fabricarea maselor plastice tip Pollopas, de unde ar rezulta un interes deosebit pentru fabricarea ei, pe scară industrială [1]).

După comunicare au urmat discuţii la care au luat parte următorii:

D-l Ing. *Sergiu Paşcanu*, cere lămuriri asupra rezistenţelor găsite care sunt destul de mici, faţă de rezistenţele admisibile ale lemnului, la construcţii civile obişnuite.

D-l Dr. *A. Steopoe*, comentând abaterile găsite pentru diferite încercări, şi pe care conferenţiarul le-a interpretat ca fiind mari, constată că la unele încercări, din cauza factorilor numeroşi de variaţie avem abateri însemnate. Pentru ciment, abaterile merg până la 20%. Abaterile găsite de experimentatori sunt în limitele curente ale încercărilor de laborator.

D-l Dr. Ing. *N. Ghelmeziu*, care a făcut încercările probelor în laboratorul de tehnologia lemnului al I. C. E. F., propune autorilor extinderea studiului şi a încercărilor, experimentarea cleiului la cald, pentru a vedea diferitele aspecte ale problemei.

---

[1]) Acest studiu a fost executat în Laboratorul Aeronauticei în colaborare cu Laboratorul de Chimie Organică al Universităţii.

In ceea ce priveşte încercările practice, am avut concursul Laboratorului de Tehnologie a Lemnului din I. C. E. F.

D-l Dr. *I. V. Nicolescu*, răspunzând discuţiilor, arată că atenţia autorilor a fost concentrată asupra preparării cleiului, reuşind să obţie la încercările de control valori superioare prevederilor caietelor de sarcini S. S. A., dovedind deci posibilitatea obţinerii unui produs bun. Incercările au fost făcute la forfecare, după prevederile caietului de sarcini, pentru a dovedi lipirea cleiului, şi nu au urmărit studiul complet, pentru întrebuinţarea în construcţii. De sigur că studiul va putea fi extins, ceea ce şi urmăreşte.

D-l Prof. *C. C. Teodorescu*, mulţumind conferenţiarului pentru expunerea făcută, relevă colaborarea întinsă ce a stat la baza studiului, colaborare între laboratoarele S. S. A., a Universităţii şi a I. C. E. F., ceea ce arată interesul pentru aceste probleme. Grupul român de încercări de materiale, care face legătura cu Asociaţia Internaţională pentru încercări de materiale, menţine în cadrul său interesul pentru aceste probleme, prin care se manifestă cercetătorii noştri.
